

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C04B 26/04, 41/46 C09D 109/00, E04F 15/12 E01C 13/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/08679 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Mai 1992 (29.05.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01851 (22) Internationales Anmelde: September 1991 (27.09.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 35 359.1 September 1990 (07.11.90) DE (71)(72) Anmelder und Erfind: Volker [DE/DE]; Im Falkenhorst 2, D-5000 Köln 90 (DE). (74) Anwalt: JÖNSSON, Hans-Peter; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-5000 Köln 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BF (OAPI Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CA, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH (europäisches Patent), CI (OAPI Patent), CM (OAPI Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB (europäisches Patent), GN (OAPI Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU		(europäisches Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MN, MR (OAPI Patent), MW, NL (europäisches Patent), NO, PL, RO, SD, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU ⁺ , TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: AIR-DRYING BINDERS (54) Bezeichnung: LUFTTROCKNENDE BINDEMittel (57) Abstract The invention concerns air-drying binders based on polybutadiene oils which are liquid at room temperature and aromatic-free aliphatic hydrocarbons and/or turpentine oil, as well as the use of such binders in reinforcing, bonding, coating and/or impregnating construction materials, residues, waste or any other kind of material. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft lufttrocknende Bindemittel auf der Basis von bei Raumtemperatur flüssigen Polybutadienölen und aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffen und/oder Terpentinöl sowie deren Verwendung zur Verfestigung, Verklebung, Beschichtung und/oder Imprägnierung von Baustoffen, Reststoffen, Abfallstoffen und sonstigen Materialien aller Art.		

BEST AVAILABLE COPY

+ BESTIMMUNGEN DER "SU"

Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolci
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU+	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Lufttrocknende Bindemittel

Die Erfindung betrifft lufttrocknende Bindemittel auf der Basis von bei Raumtemperatur flüssigen Polybutadienölen und speziellen Kohlenwasserstoffen und/oder Terpentinöl sowie deren Verwendung zur Verfestigung, Verklebung, Beschichtung oder Imprägnierung von Baustoffen, Reststoffen, Abfallstoffen und sonstigen Materialien aller Art.

Die Verwendung von bei Raumtemperatur flüssigen Butadienölen zur Herstellung von lufttrocknenden Harzen ist seit langem im Stand der Technik beispielsweise aus Römpps Chemielexikon, 9. Auflage, Seite 3280 (Heidel und Dittmann, Chimia, 22, (1968, S. 213-218), bekannt. Auf dem Bausektor haben jedoch Butadienöle in der Vergangenheit aufgrund der schwierigen Verarbeitbarkeit wenig Anklang gefunden. Bekanntermaßen trocknen die flüssigen Polybutadienöle unter der Einwirkung von Luftsauerstoff relativ schnell aus, so daß eine Lagerung unter Schutzgas empfohlen wird. Auch die Verwendung von Lösungsmitteln wie Testbenzinen zur Einstellung der Viskosität der Polybutadienöle beinhaltet gewisse Schwierigkeiten, wenn das mit den Polybutadienölen zu verfestigende Produkt bei üblichen Umgebungstemperaturen wie beispielsweise Raumtemperatur an der Luft getrocknet werden soll. Darüber hinaus reagieren die im Handel erhältlichen Polybutadienöle außerordentlich leicht mit Wasser, so daß die zu verbindenden Baustoffe bisher in besonders trockener, praktisch wasserfreier Form eingesetzt werden mußten.

EP 0 211 712 A1 beschreibt ein organisches Bindemittel zur Behandlung von porösen Baustoffen mittels einer Lösung von bei Raumtemperatur flüssigen Polybutadienölen in aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Xylol, Toluol, Benzin F und Testbenzin.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, lufttrocknende Bindemittel auf der Basis von bei Raumtemperatur flüssigen Polybutadienölen bereitzustellen, die einfach und ohne Schutzgasatmosphäre handhabbar sind und den zu verfestigenden Materialien eine hohe Druckfestigkeit verleihen. Bei der Verklebung, Beschichtung oder Imprägnierung von Materialien besteht die vornehmliche Aufgabe darin, diesen einen festen inneren Verbund zu verleihen und/oder die Oberfläche vor Umwelteinflüssen zu schützen, sowie eine möglichst optimale Verklebung der Materialien oder Grundierung für weitere Oberflächenbehandlungen zur Verfügung zu stellen.

Weiterhin ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung Reststoffe und Abfallstoffe wie beispielsweise Kunststoff oder Schaumstoffreste einer geeigneten Wiederverwendung zuzuführen.

Die vorstehend genannten Aufgaben wurden gelöst mit lufttrocknenden Bindemitteln auf der Basis von bei Raumtemperatur flüssigen Polybutadienölen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aromatenfreie aliphatische Kohlenwasserstoffe und/oder Terpentinöl enthalten.

Überraschenderweise wurde nach langwierigen Testversuchen herausgefunden, daß die erfindungsgemäß einzusetzenden aromatenfreien Kohlenwasserstoffe und/oder Terpentinöl in der Lage sind, handelsüblichen Polybutadienölen eine erniedrigte Viskosität zu verleihen, die erstmals eine außerordentlich einfache Handhabung erlauben. Das Merkmal der Aromatenfreiheit ist hier von besonderer Bedeutung, da übliche Aromatengehalte in handelsüblichen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Testbenzin,

das Bindemittel unbrauchbar machen und aus Umweltschutzgründen nicht empfehlenswert sind.

Es wurde gefunden, daß mit Hilfe der vorliegenden Erfindung auch Materialien wie Sand, die mehr als 2 Gew.% Wasser enthalten, verbunden werden können, während bisher im Stand der Technik besondere Vorrichtungen getroffen werden mußten, beispielsweise das Ausglühen die Wassergehalte möglichst klein zu halten. So war es bisher erforderlich Sande mit einem SiO_2 -Gehalt von mehr als 99,5% einzusetzen.

Darüber hinaus wurde gefunden, daß Polybutadienöle in Anwesenheit der aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffe und/oder Terpentinöl in handelsüblichen Behältern ohne Schutzgasatmosphäre praktisch unbegrenzt gelagert werden können, ohne die Eigenschaften zu verändern. Andererseits wird jedoch beim Vermischen, Streichen, nach Hochdruck- oder Niederdruckverfahren, Eintauchen, Besprühen oder sonstigen Verfahren mit Baustoffen, Reststoffen, Abfallstoffen und sonstigen Materialien aller Art eine Abbinde- oder Trockenzeit erreicht, die eine problemlose Anwendung der lufttrocknenden Bindemittel für eine Vielzahl von Produkten erlaubt.

Bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur bis etwa 50 oder 70 °C werden beispielsweise Topfzeiten (Abbindezeiten) von wenigen Stunden bis einigen Tagen erreicht, die je nach Bedarf eingestellt werden können. Auch Verarbeitungstemperaturen unterhalb 0 °C, beispielsweise bis -50 °C, sind ohne weiteres möglich. Die Topfzeit ist selbstverständlich neben der Temperatur auch von den zu verfestigenden, zu verklebenden, zu beschichtenden oder zu imprägnierenden Materialien und der Menge des lufttrocknenden Bindemittels, bezogen auf die jeweiligen Materialien, abhängig. Die Einstellung vorgewählter Topfzeiten ist durch einfache Versuche möglich, bei denen insbesondere die Temperatur und die Menge des Bindemittels, bezogen auf die jeweiligen Materialien, variiert wird. Darüber hinaus läßt sich

selbstverständlich auch das Mengenverhältnis von Polybutadienölen zu aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffen und/oder Terpentinöl in einem breiten Bereich variieren und somit neben der Topfzeit auch die verfestigende Wirkung des lufttrocknenden Bindemittels variieren. Hohe Polybutadienanteile führen hier in der Regel zu festen Verbunden. Durch Zugabe von Wasser, beispielsweise in einer Menge von bis zu 20%, bezogen auf das Bindemittel, läßt sich eine außerordentlich lange Abbindezeit einstellen. Die Verwendung von bis zu 99 % Wasser erlaubt die Herstellung von Flächenbegrünungen.

Wenn im Sinne der vorliegenden Erfindung die Rede von Polybutadienölen ist, so werden hierunter unsubstituierte und substituierte Polybutadiene verstanden, die in vielfältiger Form im Handel von verschiedensten Herstellern erhältlich sind.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polybutadienöl, das etwa 72 % 1,4-cis-Doppelbindungen, etwa 27 % 1,4-trans-Doppelbindungen und etwa 1 % 1,2-Vinyl-Doppelbindungen aufweist, das darüber hinaus eine Molmasse von etwa 1800, eine Dichte von etwa 0,91 g/cm³ und eine Viskosität von 770 mPas (Brookfield) besitzt. Bei dem unter der Bezeichnung Polyöl^R 110 im Handel erhältlichen Produkt variieren die Anteile der jeweiligen Doppelbindungen um die genannten Werte. Ebenso stellt die Angabe der Molmasse nicht auf das ausschließliche Vorhandensein von Polybutadien mit der genannten Molmasse ab, sondern hierunter ist ein mittleres Molekulargewicht zu verstehen, das bedingt durch unterschiedliche Chargen auch variiert. Aus der Angabe der Viskositätszahl bei 20 °C ergibt sich, daß es sich zwar um ein fließfähiges, jedoch relativ hochviskoses Polybutadienöl handelt. Die Polybutadienöle haben auch bei Temperaturen bis unter -50 °C eine noch ausreichende Viskosität.

Den Polybutadienölen können in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung an sich aus dem Stand der Technik bekannte Zusatzstoffe, die auch Synthesekautschuk zugesetzt wer-

den können, in gleicher Weise zugesetzt werden. Eine Übersicht über im Stand der Technik bekannte Kautschuk-Chemikalien und Zuschlagsstoffe gibt Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Seiten 637-671. Dementsprechend können in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Polybutadienöle insbesondere Hydrophobierungs-, Alterungs- und Bildungsschutzmittel, Füllstoffe, Pigmente sowie sämtliche auf dem Bausektor bekannten Polymerharze auf der Basis von Polyurethanen, Silikonen, Epoxiden, Acrylaten, Polyestern, Polysulfiden auf der Basis anorganischer und organischer Lösungsmittel sowie auch auf Wasserbasis (Lösung oder Emulsion) enthalten. Geeignete Mengen dieser Mittel sind dem Fachmann einerseits aus der Synthesekautschukherstellung bekannt; andererseits sind diese Mengen auch durch einfache Versuche zu ermitteln. Voraussetzung für deren Einsatz ist jeweils die Verträglichkeit mit den Polybutadienölen und den einzusetzenden Lösungsmitteln. So können dem erfindungsgemäßen Bindemittel beispielsweise im Stand der Technik bekannte anorganische und/oder organische Hydrophobierungsmittel wie Zinn-organische Verbindungen, Silikone, Alkylchlor- und Alkylalkoxysilane, Paraffine, Wachse, Metallseifen auch mit Zusätzen an Aluminium- oder Zirkonium-Salzen, quartäre organische Verbindungen, Harnstoff-Derivate oder Fettsäure-modifizierte Melaminharze zugesetzt werden. Die einzusetzenden Mengen richten sich dabei nach dem gewünschten Grad der Hydrophobierung und können bei Bedarf vom Fachmann mit einfachen Versuchen ermittelt werden.

Zur Beschleunigung der Trocknung ist der Einsatz von Übergangsmetallverbindungen, insbesondere organischen Metallsalzen von Übergangsmetallen auch aus der Synthesekautschukherstellung bekannt. Dementsprechend besteht eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, Polybutadienöle mit Trocknungsmitteln vom Typ mehrwertiger organischer Metallsalze einzusetzen, die eine besonders gezielte Abbindungszeit ermöglichen.

In gleicher Weise kann es erforderlich sein, den Polybutadienölen Netzmittel zuzusetzen, um eine verbesserte Haftfestigkeit zwischen den getrockneten Polybutadienölen und dem zu verfestigenden, zu verklebenden, zu beschichtenden oder zu imprägnierenden Material zu erzielen. Aufgrund der ansich hydrophoben Natur der Polybutadienöle selbst haben sich nichtionogene Netzmittel als besonders vorteilhaft herausgestellt, wobei insbesondere Nonylphenolethoxylate bevorzugt verwendet werden. Als organische Metallsalze werden vorzugsweise Kobalt, Blei, Magnesium und/oder Mangan enthaltende Verbindungen eingesetzt, jedoch in derart geringen Anteilen, daß die Umweltverträglichkeit des Produkts nicht beeinträchtigt wird, insbesondere die Wassergefährdungsklasse nach den einschlägigen Bauverordnungen nicht verschlechtert wird.

Prinzipiell sind zwar alle bekannten Kohlenwasserstoffe geeignet, die Viskosität von Polybutadienölen zu reduzieren. Handelsübliche Kohlenwasserstoffe, die vielfach als Lösungsmittel eingesetzt werden, enthalten jedoch meist einen mehr oder weniger großen Anteil an Aromaten, insbesondere Benzol. Demgegenüber besteht die Erfindung darin, aromatenfreie aliphatische Kohlenwasserstoffe insbesondere mit Verdunstungszahlen nach DIN 53 170 (Verdunstungszahl von Diethylether = 1) im Bereich oberhalb von 50; vorzugsweise im Bereich von 100 bis 1000 einzusetzen. Hierbei wird erreicht, daß der aromatenfreie aliphatische Kohlenwasserstoff oder das aliphatische Kohlenwasserstoffgemisch bei der Anwendung der Bindemittel in vergleichbarer Zeit verdunstet, wie die Autoxidation der Polybutadienöle fortschreitet. Bevorzugt eingesetzt werden daher im Sinne der vorliegenden Erfindung Gemische von Isoparaffinen mit 8 bis 16 C-Atomen, insbesondere 11 bis 13 C-Atomen und Aromatengehalten von weniger als 100 ppm, insbesondere 50 ppm. Wenn im Zusammenhang mit der Erfindung also die Rede von aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist, so bedeutet dies, daß die einzusetzenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die auch im Handel erhältlich sind, auch solche

einschließen, die nur geringe Mengen an Benzol, beispielsweise 100 ppm oder weniger, enthalten.

Terpentinöl im Sinne der Erfindung ist beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 22, Seite 553 bis definiert und umfaßt im weitesten Sinne natürliche oder synthetische Gemische von mono- und bicyclischen Monoterpenen in der Regel kleinen Mengen an Terpen-Sauerstoff-Verbindungen (z.B. Terpenalkohole), Sesquiterpenen und andere Verbindungen. So wird weiterhin unterschieden in Balsamterpentinöl, Wurzelterpentinöl, Sulfatterpentinöl und Kienöl einschließlich Terpentinersatz, Pine Oil oder Orangerterpenen.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann Pine Oil als Bestandteil der lufttrocknenden Bindemittel eingesetzt werden. Hierunter versteht man nach Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 22, Seite 561 und 562, brennbare, farblose bis gelbe, ölige angenehm riechende Flüssigkeiten, deren Hauptkomponenten aus Terpenalkoholen, hauptsächlich α -Terpineolen und Terpen-Kohlenwasserstoffen besteht. Synthetisches Pine Oil unterscheidet sich in der chemischen Zusammensetzung von natürlichem, insbesondere durch das Fehlen von Borneol, Campher, Ester, Anethol und Sesquiterpenen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind jedoch synthetische und natürliche Pine Oils gleichermaßen einsetzbar.

Erfindungsgemäß können also die Bindemittel aromatenfreie aliphatische Kohlenwasserstoffe und Terpentinöl nebeneinander enthalten. Darüber hinaus ist selbstverständlich auch die Substitution der Kohlenwasserstoffe durch Terpentinöl und umgekehrt möglich. Das Mengenverhältnis dieser Bestandteile untereinander ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung in der Regel nicht kritisch, da beide Bestandteile die gleiche Aufgabe, nämlich die Einstellung der Viskosität und der Trocknungszeit des Bindemittels lösen. Darüber hinaus bewirken diese Bestandteile eine gute Beständigkeit sogar feuchten Materialien gegenüber, die die

erfindungsgemäßen Bindemittel einer sehr breiten Anwendung zugänglich machen.

Ebenso von gewisser Bedeutung ist die Gesamtmenge der einzusetzenden aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffe und/oder Terpentinöl, bezogen auf die Polybutadienöle. Eine zu geringe Menge an aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffen und/oder Terpentinöl bedingt selbstverständlich eine hohe Viskosität des Bindemittels, das dieses für viele praktische Anwendungen wenig geeignet erscheinen läßt. Andererseits ist für bestimmte Anwendungen eine geringe Viskosität erwünscht, vornehmlich bei der Verklebung oder Imprägnierung von Materialien, bei denen ein möglichst tiefes Eindringen des Bindemittels in das Material erwünscht ist. Beim Beschichten von Oberflächen kann dagegen eine hohe Viskosität erwünscht sein, wenn eine sofortige Haftung auf der Oberfläche angestrebt wird. Gleiches gilt auch für bestimmte Anwendungen beim Verkleben oder Imprägnieren.

Eine zu starke Verdünnung der Polybutadienöle mit aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffen und/oder Terpentinöl andererseits bedingt eine geringe Verfestigungswirkung der Bindemittel, die allerdings durch ein angepaßtes Mengenverhältnis von zu verfestigendem Material und Bindemittel wieder ausgeglichen werden kann.

Dementsprechend besteht eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß die Bindemittel neben Polybutadienölen aromatenfreie aliphatische Kohlenwasserstoffe in einer Menge von 2 bis 98, insbesondere 5 bis 60 Gew.%, enthalten. Aufgrund des Eigengeruchs des Terpentinöls werden die einzusetzenden Mengen hier üblicherweise geringer gehalten, so daß neben den Polybutadienölen Terpentinöl in einer Menge von 0,5 bis 30, insbesondere 1 bis 20 Gew.%, in den erfindungsgemäßen Bindemitteln enthalten ist. Die genannten Mengenangaben für aromatenfreie aliphatische Kohlenwasserstoffe und Terpentinöl sind dabei

für die Möglichkeiten ausgelegt, daß die aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Terpentinöl, insbesondere Pine Oil, jeweils alleinige Bestandteile der Bindemittel sind und darüber hinaus auch für den Fall, daß neben aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffen auch Terpentinöl in den erfindungsgemäßen Bindemitteln enthalten ist. Hierbei gelten die genannten Obergrenzen für die Gemische aus Kohlenwasserstoffen und Terpentinöl, die wenigstens 2 Gew.-% Polybutadienöle enthalten sind.

Eine weiter bevorzugte Ausführungsform für den Fall der gleichzeitigen Anwesenheit von aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Pine Oil beinhaltet die Anwesenheit von 35 bis 89,5 Gew.%, insbesondere 35 bis 55 Gew.% aromatenfreier aliphatischer Kohlenwasserstoffe neben 1 bis 15 Gew.%, insbesondere 5 bis 15 Gew.% Terpentinöl, bezogen auf das Bindemittel. Auch hier gelten die oben genannten Obergrenzen.

Im Stand der Technik sind auch substituierte und modifizierte Polybutadienöle bekannt. Unter der Bezeichnung Polyvest^R OC 4000 wird beispielsweise ein estermodifiziertes Polybutadienöl vertrieben, das mit Wasser mischbar ist. Das Handelsprodukt besteht aus 74 % estermodifiziertem Polybutadienöl, das aminneutralisiert wurde. Daneben enthält das Handelsprodukt 26 % Butylglycol. Überraschenderweise wurde gefunden, daß dieses mit Wasser mischbare Polybutadienöl in ausgezeichneter Weise mit Terpentinöl dispergiert werden kann. Die so erhaltenen Dispersionen können ohne Schwierigkeiten in die oben genannten Bindemittelzusammensetzungen eingebracht werden. Beim Vermischen mit feinem feuchten oder trockenen Quarzsand wird beispielsweise ein wasserdurchlässiges Baumaterial erhalten werden, das nicht nur außerordentlich hohe Druckfestigkeiten aufweist, sondern darüber hinaus auch über eine sehr hohe Elastizität im Vergleich zu Beton- oder Zementprodukten verfügt, so daß die erhaltenen Produkte bei entsprechender Körnung auch zur Herstellung von Dünnbettspachteln geeignet sind.

Dementsprechend besteht eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in einem Bindemittel, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß 1/2 bis 1/20 des Terpentinöls durch estermodifiziertes, aminneutralisiertes Polybutadienöl ersetzt ist. Eine darüber hinaus bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Bindemittel ist dadurch gekennzeichnet, daß das estermodifizierte, aminneutralisierte Polybutadienöl in einer Menge von 10 bis 30 Gew.% der oben genannten Menge an Terpentinöl eingesetzt wird.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Bindemittel können vor allem Baustoffe, Reststoffe, Abfallstoffe und sonstige Materialien aller Art verfestigt, beschichtet oder imprägniert werden. Nach Benetzung der Materialien mit dem Bindemittel, beispielsweise durch Vermischen, Eintauchen, Besprühen, Aufstreichen, erfolgt die oxidative Aushärtung durch Luftsauerstoff, vorzugsweise bei Raumtemperatur, und damit eine Verklebung des Material-Bindemittelgemisches. So können auch Natursteine dauerhaft verfestigt werden oder kontaminierte Baustoffe, Hausmüll oder andere Materialien aller Art mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln eingekapselt werden.

Die Mengenverhältnisse von zu verfestigenden, zu verklebenden, zu beschichtenden oder zu imprägnierenden Materialien und Bindemitteln richten sich nach den Erfordernissen der jeweiligen Anwendung. Eine hohe Verfestigungswirkung bedingt selbstverständlich einen hohen Anteil an Bindemittel, während eine geringe Menge an Bindemittel eine geringe Verfestigungswirkung aber hohe Kriechwirkung hervorruft. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Bindemittel in einer Menge von 0,02 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Material, zur Verfestigung, Verklebung, Beschichtung oder Imprägnierung von Baustoffen, Wertstoffen, Abfallstoffen und sonstigen Materialien aller Art eingesetzt. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet den Einsatz einer Menge von

1,5 bis 10 Gew.% zur Verfestigung von Baustoffen, Reststoffen, Abfallstoffen und/oder sonstigen Materialien.

Die Auswahl der mit Hilfe der erfindungsgemäßen Bindemittel zu verfestigenden, zu verklebenden, zu beschichtenden oder zu imprägnierenden Stoffe ist praktisch nicht begrenzt. So können insbesondere feiner oder trockener Sand, Blähschiefer, Kies, Zement, Schotter, Holz, Mineralfasern, beispielsweise Fasern aus Asbest, Stein, Glas oder Glaswolle, Schaumstoffgranulate, Holzwolle, Glaswolle, Steinwolle, Glimmer, Blähton, Lehm, Ton, Schmelzgranulate, Fasern aus synthetischem oder natürlichem Material, Keramikfasern, Kunststoffteile, insbesondere aus Polyethylen, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polystyrol, deren Granulate oder Schaumstoffe, Mineralien, Mikromineralien, Stäube aller Art, Carbonate, Alt-Reifen-Granulate, gekörnte Abfälle, Klärschlamm, Verbrennungsrückstände, Flugaschen, Abfallreste von Verbundelementen oder Zementprodukten, Schlacken, Glas, Schaumglasgranulat, keramische Teile und -Abfälle mit Hilfe der erfindungsgemäßen Bindemittel verfestigt, verklebt, beschichtet oder imprägniert werden.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Bindemittel somit zur Herstellung von Flächenbefestigungen, wie Straßenflächen, Gehwegflächen, Radwegflächen, Tennisplätzen, Garageneinfahrten, Hofbefestigungen, Pflasterverfugungen, Ausgleich- und Niveauestrichen, Estrichen für Fußbodenheizung, Ausgleichbeton, Formbeton, Dünnbettmörtel, Dünnbettspachtel, Fugenmörtel, Umkehrdächer, wasserdurchlässige Baumscheiben, Baufertigteilen und -Formteilen wie Platten, Pflaster, kaschierte Platten, Pflanzgefäßen, Standfiguren, Abstandhaltern, Drainageplatten, Filterplatten, Steinrohlingen, Natursteinnachbildungen, Natursteinrestaurierungen und zur Gefachausbildung verwendet werden. Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung ist es möglich, Asbestfasern, beispielsweise in Form von Spritzasbest oder Faserplatten, derart zu binden, daß eine sofortige Dekontamination oder Asbest-

sanierung durch Entfernung der Materialien nicht erforderlich ist. Verunreinigungen der Oberflächen stören in der Regel nicht, so daß die erfindungsgemäßen Bindemittel beispielsweise durch Sprühen direkt, ohne eine Vorreinigung, auf die Oberflächen aufgebracht werden können. In gleicher Weise können die erfindungsgemäßen Bindemittel zur Verfestigung von Putzen oder Steinen aller Art eingesetzt werden. Auch im Bergbau ist die Verwendung zur Bindung von Kohlestäuben möglich.

Eine weitere Möglichkeit der Beschichtung von Oberflächen besteht beispielsweise in der Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel als Unterbodenschutz oder Steinschlagschutz im Automobilbereich sowie als Haftbrücke bei fetthaltigen Materialien und Edelstahl.

Schadstoffbelastete Fugenabdichtungen, -bänder und -flächen können insbesondere durch Besprühen oder Streichen so versiegelt werden, daß die Schadstoffe nicht mehr entweichen können und die sonst notwendige Entsorgung und Lagerung entfällt.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel können beispielsweise für die Verfestigung ein- und mehrkörniger, trockener Sande eingesetzt werden. Die üblicherweise hellgrünen über dunkelgrün, braun bis violetten Bindemittel haben meist einen schwachen, spezifischen Eigengeruch, der durch gewisse Anteile an Pine Oil überlagert werden kann.

Nach Benetzung der Sande oder sonstigen Materialien mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln erfolgt die oxidative Aushärtung durch Luftsauerstoff beispielsweise bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, und eine Verklebung des Baustoff-Bindemittel Gemisches unter Erhalt eines wasserdurchlässigen Körpers.

Bei Herstellung in einer Negativform kann nach dem Abbinden dieser Körper ohne Probleme entnommen werden. Formteile können

direkt in Holz- oder sonstigen Formen gefertigt werden. Trennmittel, wie beispielsweise Schalöle, sind normalerweise nicht erforderlich.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel können beispielsweise als Einkomponentensystem zur Verfestigung von Sanden unterschiedlicher Körnungen eingesetzt werden. Je nach Kornverteilung und Feuchtigkeitsgehalt sind Einsatzmengen von 0,5 bis 10 Gew.%, insbesondere 1,5 bis ca. 10 Gew.% Bindemittel, bezogen auf das zu verfestigende Material, bevorzugt. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittel wird der Farbton des zu verfestigenden Materials, insbesondere des Sandes nicht verändert. Die Sandstruktur und der natürliche Hohlraumgehalt des Sandes bleiben auch bei dichtester Lagerung fast vollkommen erhalten.

Hierdurch ist eine gute Wasserdurchlässigkeit ausgehärteter Bindemittel-Sand-Mischungen gegeben. Bei Bedarf ist eine Färbung der Massen durch Zugabe an sich bekannter, wetterbeständiger Farbpigmente zu den zu verfestigenden Materialien ebenso möglich, wie die vorherige Zugabe von Farbpigmenten zu den Bindemitteln.

Die Aushärtung der Mischungen erfolgt durch Aufnahme von Luftsauerstoff und ist dementsprechend auch temperaturabhängig. Typische Verarbeitungszeiten für Bindemittelgemische mit den verschiedensten Materialien aller Art, beispielsweise Sande, betragen 120 min. bei 3 °C oder 60 min. bei 20 °C. Die Bindemittel-Sand-Mischungen werden bevorzugt in Mischaggregaten (Freifallmischern) hergestellt und müssen unverzüglich weiterverarbeitet werden. Kleine Mengen können ohne weiteres mit handelsüblichen Bohrmaschinenvorsätzen verarbeitet werden. Auch das Anrühren von Hand ist möglich.

Beim Zusatz der erfindungsgemäßen Bindemittel zu handelsüblichen Zementmischungen, vorzugsweise Traßzementmischungen, die bei-

spielsweise 10 Gew.Teile Wasser auf 100 Gew.Teile Traßzement enthalten, kann eine wasserfest abbindende Masse enthalten werden. Beim Einsatz des oben genannten modifizierten Polybutadienöl in der Bindemittelzusammensetzung werden mehr oder weniger elastische wasserfeste Formteile oder im Rohzustand auch Fertigmörtel, insbesondere Dünnbettmörtel, Flußspachtel oder Dünnbettspachtel erhalten, die beispielsweise für die Betonsanierung eingesetzt werden können. Ebenso ist die Verwendung der Bindemittel in üblichen Haftvermittlern oder Beschichtungsmitteln möglich. Hierbei können die Materialien teilweise oder vollständig eingekapselt werden.

Daneben ist auch die Verwendung der Bindemittel als Additiv in allen bekannten Beton-, Estrich-, Putz- und Fugenmaterialien möglich. Unabhängig davon, ob deren Basis mineralischer, kunststoff- oder kunststoffvergüteter Herkunft ist, wird bei den hier eingesetzten Materialien durch den Zusatz des erfindungsgemäßen Bindemittels das Eigenschaftsprofil nicht verschlechtert, sondern in der Regel verbessert. Bei der Verwendung zur Herstellung von Beton kann beobachtet werden, daß die Rostneigung der Armierungen aufgrund der höheren Oberflächenflexibilität geringer ist beim Vergleich derselben Proben ohne Zusatz der Bindemittel.

Ausführungsbeispiel

Aus 100 Gew.-Teilen Sand mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 2 % und 2 Gew.-Teilen Bindemittel bestehend aus 41,4 Gew.-Teilen Polybutadienöl (Polyvest^R S, Hüls AG), 10,9 Gew.-Teilen Pine Oil (handelsübliche spezifisches Gewicht bei 15,5 °C im Bereich von 0,916 bis 0,924, Terpenalkoholgehalt ca. 70 bis 75 %), 10,2 Gew.-Teilen wasserverdünnbares, unverseifbares, aminneutralisiertes 1,4-cis-Polybutadienöl (74 Gew.-% in Butylglykol) (Polyvest^R OC 4000) und 37,5 Gew.-Teilen aliphatische Kohlenwasserstoffe (Shellsol^R T) (relatives Molekulargewicht 172, eine Verdunstungszahl nach DIN 53170 von 107, einem nicht meßbaren Aromatengehalt mit weniger als 0.01 Gew.-% Benzol und einem Siedebereich von 182 bis 212 °C) wurden Prismen einer Kantenlänge von 4 x 4 x 16 cm hergestellt.

Nach 3 Tagen bei 50 °C ergab sich eine Druckfestigkeit von 13,2 N/mm², nach 7 Tagen bei 50 °C eine Druckfestigkeit von 18,5 N/mm² und nach 28 Tagen bei 50 °C eine Druckfestigkeit von wenigstens 30 N/mm².

Die Biegezugfestigkeit wurde nach 3 Tagen bei 50 °C mit 6,0 N/mm² bestimmt. Das Elastizitätsmodul betrug ca. $2,9 \times 10^3$ N/mm², und die Zugfestigkeit nach DIN 53455 2,0 N/mm².

Die Scherfestigkeit betrug ca. 1,3 N/mm² ohne Auflast.

Eingesetzt wurde ein Kristallsand der Kornstufe nach ISO Vorzugsreihe "G 40", "G 40T" mit einer Korngrößenverteilung im Bereich von 0,25 bis 1 mm.

Patentansprüche

1. Lufttrocknende Bindemittel auf der Basis von bei Raumtemperatur flüssigen Polybutadienölen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aromatenfreie aliphatische Kohlenwasserstoffe und/oder Terpentinöl enthalten.
2. Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatenfreien aliphatischen Kohlenwasserstoffe Verdunstungszahlen nach DIN von mehr als 50, insbesondere 100 bis 1000, aufweisen.
3. Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polybutadienöl etwa 72 % 1,4-cis Doppelbindungen, etwa 27 % 1,4-trans-Doppelbindungen und etwa 1 % 1,2-Vinyl-Doppelbindungen aufweist und eine Molmasse von etwa 1800, eine Dichte von etwa 0,91 g/cm³ und eine Viskosität von 770 mPa·s (Brookfield) besitzt.
4. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polybutadienöl Hydrophobierungs-, Alterungs- und Ermüdungsschutzmittel, Füllstoffe und/oder Pigmente und/oder Polymerharze enthält.
5. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polybutadienöl Trockenstoffe vom Typ mehrwertiger organischer Metallsalze und/oder nichtionogene Netzmittel enthält.
6. Bindemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Metallsalze Kobalt, Blei, Magnesium und/oder Mangan enthalten.

7. Bindemittel nach Anspruch 54, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionogene Netzmittel Nonylphenolethoxylate enthalten sind.

8. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Polybutadienölen aromatenfreie aliphatische Kohlenwasserstoffe in einer Menge von 2 bis 98, insbesondere 5 bis 60 Gew.%, bezogen auf das Bindemittel, enthalten sind.

9. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Polybutadienölen Terpentinöl in einer Menge von 0,5 bis 30, insbesondere 1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Bindemittel, enthalten ist.

10. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Terpentinöl Pine Oil enthält.

11. Bindemittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Polybutadienölen aromatenfreie aliphatische Kohlenwasserstoffe in einer Menge von 35 bis 89,5 Gew.%, insbesondere 35 bis 55 Gew.% und Pine Oil in einer Menge von 1 bis 15 Gew.%, insbesondere 5 bis 15 Gew.% enthalten sind.

12. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß 1/2 bis 1/20 des Terpentinöls durch estermodifiziertes, aminneutralisiertes Polybutadienöl ersetzt ist.

13. Bindemittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das estermodifizierte, aminneutralisierte Polybutadienöl 10 bis 30 Gew.% des Terpentinöls substituiert.

14. Verwendung des Bindemittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 zur Verfestigung, Verklebung, Beschichtung und/oder Imprägnierung von Baustoffen, Reststoffen, Abfallstoffen und sonstigen Materialien aller Art.

15. Verwendung nach Anspruch 14 in einer Menge von 1 bis 30 Gew.%, insbesondere 1,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die zu verfestigenden, zu verklebenden, zu beschichtenden oder zu imprägnierenden Materialien.

16. Verwendung des Bindemittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als Zusatzmittel in an sich bekannten Beton-, Estrich-, Putz- und Fugenmaterialien.

17. Verwendung nach Ansprüchen 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Baustoff feuchter oder trockener Sand, Blähschiefer, Kies, Zement, Schotter, Holz, Mineralfasern, insbesondere Asbestfasern, Steinwollefasern, Glasfasern und Glaswollefasern, Schaumstoffgranulate, Holzwohle, Glaswohle, Steinwohle, Glimmer, Blähton, Lehm, Ton, Schmelzgranulate, Fasern aus synthetischem oder natürlichem Material, Keramikfasern, Kunststoffteile, insbesondere aus Polyethylen, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polystyrol, deren Granulate oder Schaumsstoffe, Mineralien, Mikro-mineralien, Stäube aller Art, Carbonate, Alt-Reifen-Granulate, gekörnte Abfälle, Klärschlamm, Verbrennungsrückstände, Flugaschen, Abfallreste von Verbundelementen oder Zementprodukten, Schlacken, Glas, Schaumglasgranulat, keramische Teile und -Abfälle eingesetzt werden.

18. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15 zur Herstellung von Flächebefestigungen, insbesondere Straßenflächen, Gehwegflächen, Radwegflächen, Tennisplätzen, Garageneinfahrten, Hofbefestigungen, Pflasterverfugungen, Ausgleichs- und Niveau-Estriche, Estriche für Fußbodenheizung, Ausgleichsbeton, Formbeton, Dünnbettmörtel, Dünnbettpachtel, Fugenmörtel, Umkehrdächer, wasser-

durchlässige Baumscheiben, Baufertigteilen und -Formteilen, insbesondere Platten, Pflaster, kaschierte Platten, Pflanzgefäßen, Standfiguren, Abstandhaltern, Drainageplatten, Filterplatten, Steinrohlingen, Natursteinnachbildungen, für Natursteinrestaurierungen und zur Gefachausbildung.

19. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15 zur Herstellung von Unterbodenschutz, einschlagschutz und/oder Hohlraumversiegelung im Automobilbereich.

20. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15 als Haftvermittler und/oder Haftgrundierung, insbesondere im Baubereich.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01851

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 04 B 26/04, C 04 B 41/46, C 09 D 109/00, E 04 F 15/12, E 01 C 13/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System :	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 04 B	C 09 D E 04 F E 01 C
Documentation Searched other than Minimum Documentation = Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	World Patent Index Latest, Derwent Publications Ltd, (London, GB) & JP, A, 61258743 (NIPPON STEEL CORP.) 14 May 1985, see abstract	1,4,9-10,16
Y	--	5-7,18
A	--	12
Y	EP, A, 0294501 (W. ELSNER) 14 December 1988, see column 1, line 1 - column 2, line 18; claims 1-4	5-7
A	--	1,4,16-17
Y	EP, A, 0304767 (O.P. KY) 1st March 1989, see abstract; claims 1-9; page 1, lines 1-46; page 6, lines 27-41	18
A	--	1,4,14,17
X	EP, A, 0276657 (BAYER AG) 3 August 1988, see page 1, line 1 - page 2, line 31; page 4, lines 25-44; claim 1; table 2	1-5,8,17
	--	./.
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
2 January 1992 (02.01.92)	31 January 1992 (31.01.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	Chemical Abstracts, volume 101, No. 42, 1984 (Columbus, Ohio, US) see page 95, abstract 74471e, & JP, A, 5964138 (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD) 12 April 1984	1-2,4,8, 14
X	Chemical Abstracts, volume 17, No. 42, 1987 (Columbus, Ohio, US) see abstract 218228s, & RO, A, 91529 (POLICOLOR INTR. LACURI) 30 April 1987	1,2,4, 19-20
A	EP, A, 0211712 (J.L. PECHA) 25 February 1987, see page 1, lines 1-16; page 3, line 5 - page 5, line 18; claims 1-4 (cited in the application)	1,3,4, 14-17
A	EP, A, 0146098 (G. MARQUARDT) 26 June 1985, see abstract; claims 1-2,7,1-14; page 1, lines 1-30; page 3, lines 22-30; page 4, line 17 - page 5, line 27; page 8, line 6 - page 9, line 11	1,4,14- 16

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9101851

SA 51472

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 24/01/92
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0294501	14-12-88	None	
EP-A- 0304767	01-03-89	US-A- 5021476	04-06-91
EP-A- 0276657	03-08-88	DE-A- 3701410	28-07-88
EP-A- 0211712	25-02-87	FR-A- 2584065	02-01-87
EP-A- 0146098	26-06-85	DE-A- 3344783	20-06-85

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.C1.5 C 04 B 26/04 C 04 B 41/46 C 09 D 109/00 E 04 F 15/12 E 01 C 13/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	C 04 B C 09 D E 04 F E 01 C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	World Patent Index Latest, Derwent Publications Ltd, (Londen, GB) & JP, A, 61258743 (NIPPON STEEL CORP.) 14. Mai 1985, siehe Zusammenfassung ---	1,4,9- 10,16
Y	---	5-7,18
A	---	12
Y	EP,A,0294501 (W. ELSNER) 14. Dezember 1988, siehe Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 2, Zeile 18; Ansprüche 1-4	5-7
A	---	1,4,16- 17
Y	EP,A,0304767 (O.P. KY) 1. März 1989, siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1-9; Seite 1, Zeilen 1-46; Seite 6, Zeilen 27-41 --- -/-	18
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"*O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
02-01-1992	31. 01. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 10px; margin-right: 20px;">M. PEIS</div> <div style="font-family: cursive; font-size: 1.5em;">M. Peis</div> </div>	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>----</p>	1,4,14,17
X	<p>EP,A,0276657 (BAYER AG) 3. August 1988, siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 31; Seite 4, Zeilen 25-44; Anspruch 1; Tabelle 2</p> <p>----</p>	1-5,8,17
X	<p>Chemical Abstracts, Band 101, Nr. 42, 1984 (Columbus, Ohio, US) siehe Seite 95, Zusammenfassung 74471e, & JP, A, 5964138 (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD) 12. April 1984</p> <p>----</p>	1-2,4,8,14
X	<p>Chemical Abstracts, Band 17, Nr, 42, 1987 (Columbus, Ohio, US) siehe Zusammenfassung 218228s, & RO, A, 91529 (POLICOLOR INTR. LACURI) 30. April 1987</p> <p>----</p>	1,2,4,19-20
A	<p>EP,A,0211712 (J.L. PECHA) 25. Februar 1987, siehe Seite 1, Zeilen 1-16; Seite 3, Zeile 5 - Seite 5, Zeile 18; Ansprüche 1-4 (in der Anmeldung erwähnt)</p> <p>----</p>	1,3,4,14-17
A	<p>EP,A,0146098 (G. MARQUARDT) 26. Juni 1985, siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1-2,7,1-14; Seite 1, Zeilen 1-30; Seite 3, Zeilen 22-30; Seite 4, Zeile 17 - Seite 5, Zeile 27; Seite 8, Zeile 6 - Seite 9, Zeile 11</p> <p>-----</p>	1,4,14-16

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9101851

SA 51472

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 24/01/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0294501	14-12-88	Keine	
EP-A- 0304767	01-03-89	US-A- 5021476	04-06-91
EP-A- 0276657	03-08-88	DE-A- 3701410	28-07-88
EP-A- 0211712	25-02-87	FR-A- 2584065	02-01-87
EP-A- 0146098	26-06-85	DE-A- 3344783	20-06-85

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.